

HIGH HEAT-RESISTANT POLYMER ELECTROLYTE**Publication number:** JP2000188013**Publication date:** 2000-07-04**Inventor:** KAWAKADO MASAYA; MORIMOTO TOMO**Applicant:** TOYOTA CENTRAL RES & DEV**Classification:**

- international: C25B13/08; G01N27/406; H01B1/06; H01B1/12;
H01M8/02; C08L101/06; C25B13/00; G01N27/406;
H01B1/06; H01B1/12; H01M8/02; C08L101/00; (IPC1-
7): C08L101/06; H01B1/06; C25B13/08; G01N27/406;
H01M8/02

- european:**Application number:** JP19980363934 19981222**Priority number(s):** JP19980363934 19981222**Report a data error here****Abstract of JP2000188013**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high heat-resistant polymer electrolyte being excellent in a heat-resistance, an oxidation resistance and a conductivity. **SOLUTION:** A perfluoro based polymer compound having a functional group capable of being a strongly acidic cross-linking group such as sulfonyl halide or a compound in which a cross-linking agent having a functional group capable of being a strongly acidic cross-linking group such as sulfonamide at the end of a molecule is added to such perfluoro based polymer compound is subjected to a cross-linking reaction. Thereby, the perfluoro based polymer compound is cross-linked by the strongly acidic cross-linking group comprising vinyl sulfonylimide.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-188013

(P2000-188013A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000. 7. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラト* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
C 2 5 B 13/08	3 0 3	C 2 5 B 13/08	3 0 3
	3 0 4		3 0 4
G 0 1 N 27/406		H 0 1 M 8/02	P
H 0 1 M 8/02		C 0 8 L 101/06	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-363934	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成10年12月22日 (1998. 12. 22)	(72) 発明者	川角 昌弥 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	森本 友 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	100095669 弁理士 上野 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高耐熱性高分子電解質

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐酸化性、及び導電性に優れた高耐熱性高分子電解質を提供すること。

【解決手段】 スルホニルハライド基等、強酸性架橋基となりうる官能基を備えたパーフルオロ系高分子化合物同士、あるいは、このようなパーフルオロ系高分子化合物に、分子の末端にスルホンアミド等の強酸性架橋基となりうる官能基を備えた架橋剤を加え、これらを架橋反応させることにより、パーフルオロ系高分子化合物をビススルホニルイミド等からなる強酸性架橋基で架橋する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 強酸性架橋基を介して、パーフルオロ系高分子化合物が架橋されていることを特徴とする高耐熱性高分子電解質。

【請求項2】 前記強酸性架橋基が、ビススルホニルイミド、スルホニルカルボニルイミド、ビスカルボニルイミド、ビススルホニルメチレンから選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする高耐熱性高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐熱性高分子電解質に関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜等として好適な高耐熱性高分子電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、各種の用途に利用されている。

【0003】例えば、固体高分子型燃料電池は、電解質膜の両面に一對の電極を設け、改質ガス等の水素を含む燃料ガスを一方の電極（燃料極）へ供給し、空気等の酸素を含む酸化剤ガスを他方の電極（空気極）へ供給し、燃料が酸化する際に発生する化学エネルギーを、直接電気エネルギーとして取り出す電池である。固体高分子型燃料電池には、電解質膜として、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜が用いられている。

【0004】また、SPE電解法は、水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法であり、電解質として、従来のアルカリ水溶液に代えて、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜が用いられている。

【0005】このような用途に用いられる固体高分子電解質としては、例えば、ナフイオン（登録商標、デュボン社製）に代表される非架橋のパーフルオロ系電解質が知られている。パーフルオロ系電解質は、化学的安定性が非常に高いことから、燃料電池、SPE電解等、過酷な条件下で使用される電解質膜として賞用されているものである。

【0006】また、米国特許第5741408号には、芳香族ポリエーテルケトンにスルホニルハライド基を導入し、導入されたスルホニルハライド基とUV効果型のアミン系架橋剤とを反応させ、次いでアミン系架橋剤を架橋反応させることにより得られる架橋型炭化水素系電解質膜が開示されている。

【0007】さらに、ジャーナル・オブ・フルオリン・ケミストリ（Journal of Fluorine Chemistry）第72巻（1995年）203～208頁、及びジャーナル・オ

ブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ（Journal of Electro-Chemical Society）第145巻、No. 1（1998年）107～109頁には、新規な酸基として、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミド基が提案されており、強酸性を呈する種々のビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミドポリマ、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミド化合物が報告されている。また、特開平9-263637号公報には、スルホニルカルボニルイミドアニオンが高濃度で含有された重合体が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、固体高分子型燃料電池は、電池の作動温度が高くなるほど、発電効率が高くなることが知られている。また、固体高分子電解質の両面に接合される電極には、白金系の電極触媒が含まれているが、白金は、微量の一酸化炭素であっても被毒され、燃料電池の出力を低下させる原因となる。しかも、電極触媒の一酸化炭素による被毒は、低温ほど著しくなることが知られている。

【0009】そのため、メタノール改質ガス等、微量の一酸化炭素を含むガスを燃料ガスとして用いる固体高分子型燃料電池においては、高効率化と電極触媒の一酸化炭素被毒の低減のために、作動温度を高くすることが望まれている。

【0010】また、水電解において、水の電気分解に必要な全エネルギーは温度によってさほど変化しないが、水の電気分解に必要な最低の電圧、すなわち理論分解電圧は、高温になるほど小さくなることが知られている。そのため、外部から熱エネルギーを系に供給し、高温において電気分解反応を行わせることができれば、高価な電気エネルギーの消費を減らすことができ、効率の点で有利である。

【0011】しかしながら、ナフイオンに代表されるパーフルオロ系電解質は、非架橋であるために耐熱性が低く、ガラス転移温度近傍である130℃以上でクリープするという性質がある。そのため、パーフルオロ系電解質を燃料電池やSPE電解装置に用いた場合には、作動温度を100℃以下とする必要があり、一酸化炭素による電極触媒の被毒の防止や効率の点で有利な高温で使用するできないという問題があった。また、パーフルオロ系電解質は、非架橋であるため、導電性を向上させるために電解質基の導入量を増しすぎると、水に著しく膨潤、もしくは可溶化してしまい、膜の設計自由度も大幅に限定されていた。

【0012】一方、パーフルオロ系電解質を架橋させることができれば、高温における高分子鎖の流動が抑制されるので、パーフルオロ系電解質の耐高温クリープ化に対して有効と考えられる。さらには、架橋により膜の電解質基の導入量を増しても可溶化することなく、導電性の向上など、その設計自由度が向上する。しかしながら、

パーフルオロ系電解質は、構造の化学的安定性ゆえに、主鎖での架橋は難しい。

【0013】これに対し、米国特許第5741408号に開示されている方法を転用し、パーフルオロ系電解質に備えられており、かつ反応性の高い電解質基もしくは電解質基前駆体とアミン系架橋剤とを反応させれば、パーフルオロ系電解質を架橋させることも可能である。しかしながら、この方法では、パーフルオロ系電解質に含まれる電解質基の量が少なくなり、導電性が低下するという問題がある。

【0014】また、米国特許第5741408号に開示されている架橋型炭化水素系電解質自体は、架橋剤を含めて主要部分が炭化水素構造で構成されているために、高温での耐酸化性がなく、そのままでは高温で使用することはできない。

【0015】さらに、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイアティ第145巻、No. 1 (1998年) 107~109頁には、ビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミド基とナフィオン様のパーフルオロ骨格を組み合わせることで、ナフィオンとほぼ同様のプロトン伝導性を有するビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドポリマが得られることが報告されている。しかしながら、これらの化合物は、いずれも非架橋型の化合物であるので、ナフィオンと同様に、耐熱性に問題がある。また、こうした官能基をパーフルオロ系電解質の架橋に応用した例はない。

【0016】また、特開平9-263637号公報に示された重合体(H⁺タイプ)は、高濃度で強酸基を含有するため、基本的には水に可溶であり、燃料電池用の電解質としては、耐熱性以前に、そのまま使用できるものではない。

【0017】本発明が解決しようとする課題は、耐熱性、及び耐酸化性に優れ、しかも高い導電性を有する高耐熱性高分子電解質を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、強酸性架橋基を介して、パーフルオロ系高分子化合物が架橋されていることを要旨とするものである。

【0019】ここで、強酸性架橋基とは、架橋後の架橋点の構造が、水を含んだ状態で強酸性を呈するものをいう。このような性質を有する架橋基としては、種々の構造を有するものが挙げられるが、強酸性架橋基としては、ビススルホニルイミド、スルホニルカルボニルイミド、ビスカルボニルイミド、ビススルホニルメチレンなどが好適である。なお、架橋点は、パーフルオロ系高分子化合物の分子鎖中のいずれかにあれば良く、特に限定されるものではない。

【0020】本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、強酸性架橋基を介してパーフルオロ系高分子化合物が架橋

されているので、高温における分子の流動が抑制され、耐高温クリープ性を大幅に向上させることができる。

【0021】また、架橋点そのものが強酸性であるため、架橋密度を増加させても、電解質の導電性を大きく低下させることがない。さらに、高分子鎖がパーフルオロ系で構成されているため、高温における耐酸化性も問題とならない。

【0022】そのため、これを例えば燃料電池やSPE電解装置に用いた場合には、130℃以上の高温条件下であっても安定に作動でき、効率を飛躍的に向上させることができる。しかも、メタノール改質型燃料電池において問題となっている、電極触媒の一酸化炭素による被毒に起因する電圧低下は、こうした高温運転により大幅に軽減することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、強酸性架橋基と、強酸性架橋基を介して架橋されたパーフルオロ系高分子化合物とを備えている。

【0024】ここで、強酸性架橋基とは、上述したように、架橋後の架橋点の構造が強酸性を呈するものをいい、架橋前の官能基が、必ずしも強酸性である必要はない。パーフルオロ系高分子化合物を架橋させるための強酸性架橋基としては、具体的には、ビススルホニルイミド(-SO₂-NH-SO₂-)が好適である。

【0025】ビススルホニルイミドは、パーフルオロ骨格と組み合わせることにより、ナフィオンと同等の高いプロトン伝導性を発現する。これは、ビススルホニルイミドを介してパーフルオロ系高分子化合物を架橋させることにより、N-H結合に寄与する電子が、電気陰性度の大きなFに引っ張られてパーフルオロ骨格側に移動し、架橋点に結合しているHがプロトンとして放出されやすくなるためである。

【0026】従って、パーフルオロ系高分子を架橋させるための強酸性架橋基は、ビススルホニルイミドに限られるものではなく、架橋点から電子を移動させやすい構造を備えた架橋基であれば、いずれも本発明で言う「強酸性架橋基」となり得る。

【0027】強酸性架橋基の他の好適な一例としては、例えば、ビススルホニルメチレン(-SO₂-CH₂-SO₂-)、ビスカルボニルイミド(-CO-NH-CO-)、スルホニルカルボニルイミド(-CO-NH-SO₂-)等が挙げられる。

【0028】本発明に係る高耐熱性高分子電解質の主要部分を構成するパーフルオロ系高分子化合物の構造は、特に限定されるものではないが、スルホン酸基、カルボン酸基、ビススルホニルイミド基、ホスホン酸基などの強酸性官能基を側鎖に有するパーフルオロ系電解質ポリマ、あるいはその前駆体や誘導体などが特に好適である。また、その高分子鎖は、直鎖状、あるいは分岐状の

いずれの構造を有するものであっても良い。また、架橋点は、パーフルオロ系高分子化合物の分子鎖中のいずれかにあれば良い。すなわち、主鎖で架橋されていても良く、側鎖で架橋されていても良い。

【0029】なお、本発明の場合、架橋密度が大きくなるほど、耐熱性に優れた高分子電解質が得られるが、架橋密度が過大になると、含水及び水分子の移動を妨げ、かえってプロトン導電性を低下させる傾向がある。従って、架橋密度は、高耐熱性高分子電解質に要求される耐熱性、導電性等に応じて、最適な値を選択すればよい。

【0030】また、本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、1種類の強酸性架橋基を介して、パーフルオロ系高分子化合物が架橋されていても良く、あるいは、2種以上の強酸性架橋基を介して、パーフルオロ系高分子化合物が架橋されていても良い。

【0031】次に、本発明に係る高耐熱性高分子電解質の製造方法について説明する。本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、パーフルオロ系高分子鎖同士を、直接、あるいは、架橋剤を介して架橋反応させることにより得ることができる。

【0032】従って、高耐熱性高分子電解質の主要部分を構成するパーフルオロ系高分子化合物には、パーフルオロ系高分子化合物を構成する分子鎖中のいずれかに、架橋剤と反応して強酸性架橋基となり得る官能基（以下、これを「官能基A」という）を備えている必要がある。

【0033】パーフルオロ系高分子化合物に備えられる官能基Aとしては、具体的には、スルホンハライド基、カルボニルハライド基、カルボン酸エステル基等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。特に、スルホンハライド基は、架橋に消費されなかった場合であっても、これを加水分解すれば容易に強酸基となり、電解質に高い導電率を付与することができるので、官能基Aとして好適である。

【0034】また、このような官能基Aを有するパーフルオロ系高分子化合物としては、具体的には、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（4-メチル-3, 6-ジオキサオクト-7-エン）スルホンフルオリドの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（3-オキサペンタ-4-エン）スルホンフルオリドとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（4-オキサヘキサ-5-エン）スルホンフルオリドとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（4-オキサ-5-ヘキセノイルクロライド）との共重合体等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

【0035】なお、パーフルオロ系高分子化合物に備えられる官能基Aの濃度は、特に限定されるものではなく、高耐熱性高分子電解質に要求される耐熱性、導電性等に応じて、最適な濃度を有する化合物を用いればよ

い。一般的には、官能基Aの濃度が高くなるほど、架橋密度の制御範囲が広がるので、耐熱性及び／又は導電性の異なる種々の高分子電解質が得られるという利点がある。一方、官能基Aの濃度が少なくなりすぎると、架橋密度が低下して、耐熱性が不十分となる。具体的には、官能基Aの濃度としては、 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 、好ましくは $2 \times 10^{-3} \text{ mol/g} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ である。

【0036】また、架橋前のパーフルオロ系高分子化合物には、1種類の官能基Aが含まれていても良く、あるいは、2種以上の官能基Aが含まれていても良い。さらに、1種又は2種以上の官能基Aを有する単一のパーフルオロ系高分子化合物を架橋させてもよく、あるいは、同一又は異なる官能基Aを備えた2種以上のパーフルオロ系高分子化合物を任意の比率で混合し、これを架橋させても良い。

【0037】次に、架橋剤について説明する。架橋剤としては、1分子中に、パーフルオロ系高分子化合物が有する官能基Aと反応して架橋することが可能な2以上の官能基を備え、しかも、その内の少なくとも1つが、強酸性架橋基となり得る官能基（以下、これを「官能基B」という）からなるものを用いる必要がある。特に、1つの分子中に、上述のような官能基Bを2個以上備えているものが、架橋剤として好適である。

【0038】架橋剤に備えられる官能基Bとしては、具体的には、スルホンアミド基（ $\text{NH}_2 - \text{SO}_2 -$ ）、スルホニル（N-トリメチルシリル）イミドナトリウム塩（ CH_3 ）、 $\text{Si} - \text{N}(\text{Na}) - \text{SO}_2 -$ ）、アミド基（ $\text{NH}_2 - \text{CO} -$ ）等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。但し、スルホニル（N-トリメチルシリル）イミドナトリウム塩については、ナトリウムでなくとも、アルカリ金属やアルカリ土類金属、水素でも良い。

【0039】また、このような官能基Bを備えた架橋剤としては、具体的には、パーフルオロ-1, 4-ジスルホンアミドブタン、また、そのN-トリメチルシリル化したナトリウム塩、パーフルオロ-1, 4-ジアミドブタン、アンモニア、ビス（トリメチルシリル）アミドリチウム等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。もちろん、架橋剤中にパーフルオロアルキレン基がある場合、その炭素数nは、 $n \geq 1$ であればいくつでも良く、途中で分岐等があってもかまわない。さらに、架橋剤は、官能基Bを側鎖に有した高分子化合物であってもよい。なお、パーフルオロ系高分子化合物が上記に挙げた官能基Bを有し、架橋剤が官能基Aを有しても、実質的に同じ効果を得ることができる。

【0040】なお、架橋剤には、上述のような1種類の官能基Bが含まれていても良く、あるいは、2種以上の官能基Bが含まれていても良い。また、1種又は2種以上の官能基Bを備えた単一の化合物を架橋剤として用い

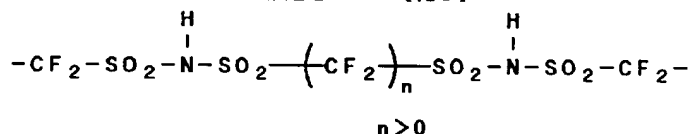
でも良く、あるいは、同一又は異なる官能基Bを備えた2種以上の化合物を任意の比率で混合し、これを架橋剤として用いても良い。

【0041】上述のような官能基Aを備えたパーフルオロ系高分子化合物を用い、これに官能基Bを備えた適当な架橋剤を加え、常法を用いて架橋反応させると、官能基A及び官能基Bの組み合わせに応じて、種々の構造を*

* 有する強酸性架橋基で架橋された高耐熱性高分子電解質が得られる。官能基Aを備えたパーフルオロ系高分子化合物と、官能基Bを備えた架橋剤を架橋反応させることにより得られる強酸性架橋基の構造の一例を、次の化1～化4の式に示す。

【0042】

【化1】

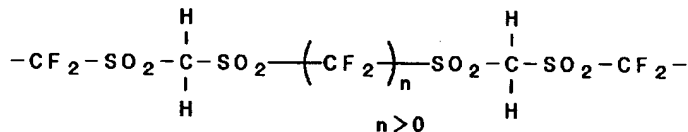


【0043】化1の式に示す架橋構造は、分子の両端にスルホンアミド基もしくはそのトリメチルシリル化ナトリウム塩を有するパーフルオロ系架橋剤と、分子鎖中のいずれかにスルホニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応させることにより得られる※

※ものである。2つの架橋点は、それぞれ、強酸性架橋基であるビススルホニルイミド($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$)になっている。

【0044】

【化2】

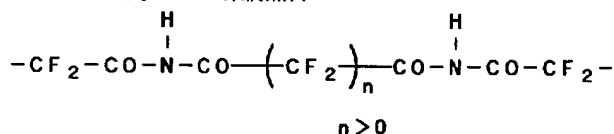


【0045】また、化2の式に示す架橋構造は、分子の両端にスルホニルメチレンリチウム基を有するパーフルオロ系架橋剤と、分子鎖中のいずれかにスルホニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応させることにより得られるものである。2つの架橋点★

★は、それぞれ、強酸性架橋基であるビススルホニルメレン($-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$)になっている。

【0046】

【化3】

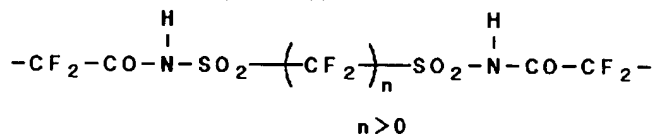


【0047】また、化3の式に示す架橋構造は、分子の両端にカルボニルアミド基を有するパーフルオロ系架橋剤と、分子鎖中のいずれかにカルボニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応させることにより得られるものである。2つの架橋点は、それぞれ☆

☆は、強酸性架橋基であるビスカルボニルイミド($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$)になっている。

【0048】

【化4】

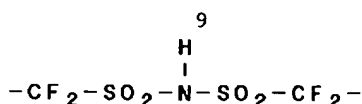


【0049】さらに、化4の式に示す架橋構造は、分子の両端にスルホンアミド基もしくはそのトリメチルシリル化ナトリウム塩を有するパーフルオロ系架橋剤と、分子鎖中のいずれかにカルボニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応させることにより得られるものである。2つの架橋点は、それぞれ、強酸性架橋基であるスルホニルカルボニルイミド($-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$)になっている。

【0050】また、官能基Aを備えたパーフルオロ系高分子化合物と、官能基Bを備えたパーフルオロ系高分子化合物を架橋反応させることにより得られる強酸性架橋基の構造の一例を、次の化5～化8の式に示す。

【0051】

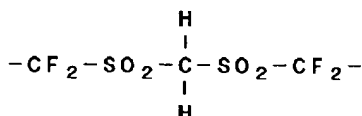
【化5】



【0052】化5の式に示す架橋構造は、分子鎖中のいずれかにスルホニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物と、分子鎖中のいずれかにスルホンアミド基もしくはそのトリメチルシリル化ナトリウム塩を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応させることにより得られるものである。2つの高分子化合物は、1つの架橋点で架橋されており、架橋点は、強酸性架橋基であるビススルホニルイミド（ $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ ）になっている。

【0053】

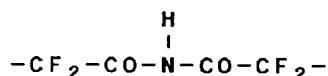
【化6】



【0054】また、化6の式に示す架橋構造は、分子鎖中のいずれかにスルホニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物と、分子鎖中のいずれかにスルホニルメチレンリチウム基を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応させることにより得られるものである。2つの高分子化合物は、1つの架橋点で架橋されており、架橋点は、強酸性架橋基であるビススルホニルメチレン（ $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ ）になっている。

【0055】

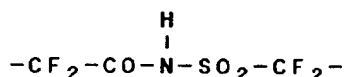
【化7】



【0056】また、化7の式に示す架橋構造は、分子鎖中のいずれかにアミド基を有するパーフルオロ系高分子化合物と、分子鎖中のいずれかにカルボニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応させることにより得られるものである。2つの高分子化合物は、1つの架橋点で架橋されており、架橋点は、強酸性架橋基であるビスカルボニルイミド（ $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ ）になっている。

【0057】

【化8】



【0058】さらに、化8の式に示す架橋構造は、分子鎖中のいずれかにカルボニルハライド基を有するパーフルオロ系高分子化合物と、分子鎖中のいずれかにスルホンアミド基もしくはそのトリメチルシリル化ナトリウム塩を有するパーフルオロ系高分子化合物とを架橋反応さ

10

せることにより得られるものである。2つの高分子化合物は、1つの架橋点で架橋されており、架橋点は、強酸性架橋基であるスルホニルカルボニルイミド（ $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$ ）になっている。この場合、反応の組み合わせにより、化7の式や化5の式に示した架橋基が生じる場合もある。

【0059】なお、化5の式、化7の式、及び化8の式の架橋構造は、カルボニルハライドやスルホニルハライドを有するパーフルオロ系高分子化合物と、アンモニアやビス（トリメチルシリル）アミドリチウムなどの金属塩と反応させることによって形成させてもよい。

【0060】これらの強酸性架橋基は、いずれも、本発明の目的である耐熱性の高い電解質を供することができるが、この中でも、ビススルホニルイミド基が熱安定性の点で特に優れている。

【0061】パーフルオロ系高分子化合物の官能基Aに対する架橋剤中の官能基Bのモル数比は、電解質に要求される耐熱性や導電性によって選べばよい。一般的には、（官能基Bのモル数）／（官能基Aのモル数）は、0.00001から1.0であり、さらに好ましくは、0.00005から0.8、より好ましくは0.0001から0.5である。ここで、このモル比が小さすぎると、架橋が不十分で耐熱性を付与できない。また、モル比が大きすぎると、架橋が進みすぎ、含水量が低下したり、水の移動が妨げられたりして、導電性が低下してしまう場合がある。

【0062】次に、本発明に係る高耐熱性高分子電解質の作用について説明する。本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、強酸性架橋基を介してパーフルオロ系高分子化合物が架橋されているので、これをガラス転移温度以上の高温で使用した場合であっても、高分子鎖の流動が抑制される。そのため、非架橋型のパーフルオロ系高分子電解質と比較して、耐高温クリープ性が向上する。

【0063】また、非架橋型のパーフルオロ系電解質の場合、電解質基の濃度が過大になると、水に著しく膨潤し、電解質がゲル化、さらには水に可溶化する場合があるが、本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、架橋構造を有しているので、電解質基の濃度が増大しても電解質がゲル化、もしくは可溶化しにくくなっている。そのため、非架橋型のパーフルオロ系電解質と比較して、電解質基の濃度を高くすることができ、高い導電性を有する電解質が得られるという利点がある。

【0064】さらに、架橋反応に供されるパーフルオロ系高分子化合物中の官能基Aが、同時にパーフルオロ系高分子化合物の電解質基、もしくはその前駆体、誘導体でもある場合には、パーフルオロ系高分子化合物中に1個の架橋構造を形成する毎に、高分子鎖に備えられる2個の官能基Aが消費される。そのため、米国特許第5741408号に示されたような従来の架橋方法では、架橋密度が増加するに伴い高分子中の電解質基の量が減少

11

し、得られる高分子化合物の導電性を低下させる原因となる。

【0065】しかしながら、本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、架橋点が強酸性を呈する強酸性架橋基となるので、架橋密度を増加させても、従来の架橋方法と比較して、導電率の低下が少ない。

【0066】特に、分子内に2以上の官能基Bを備えた架橋剤を用いて架橋させた場合には、架橋により2個の強酸性架橋基を高分子化合物内に導入することができ、架橋反応に消費された官能基Aを強酸性架橋基で補うことができる。そのため、架橋密度を増加させても、導電率を非架橋型のパーフルオロ系高分子電解質と同等もしくは近い値に維持することも可能となる。

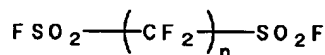
【0067】しかも、本発明に係る高耐熱性高分子電解質の主要部分は、パーフルオロ系高分子化合物で構成されるので、高温における耐酸化性が問題となることもない。

【0068】

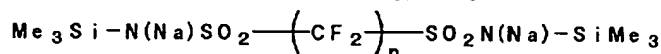
【実施例】（実施例1）初めに、以下の手順に従い、架橋剤を合成した。まず、架橋剤の原料として、両端末にスルホンフルオライド基を有するパーフルオロ-1, 4-ジスルホンフルオライドブタンを用いた。パーフルオロ-1, 4-ジスルホンフルオライドブタンの化学式を、次の化9の式（nは4）に示す。

【0069】

【化9】



*



【0076】次に、以下の手順に従い、架橋反応を行った。高耐熱性高分子電解質の原料となるパーフルオロ系高分子化合物には、加水分解前の電解質前駆体であるパーフルオロ系スルホンフルオライド膜（以下、これを「PF SF膜」という）を用いた。このPF SF膜のスルホンフルオライド基の濃度（ポリマ1g中のmol数）は $9.07 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、膜厚は $50 \mu\text{m}$ である。架橋反応に用いたPF SF膜の化学式を、次の化13の式に示す。

【0077】

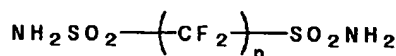
【化13】

12

*【0070】次に、化9の式に示すパーフルオロ-1, 4-ジスルホンフルオライドブタンを、 -78°C にて過剰量の液体アンモニア中に加えてスルホンアミド化した。次いで、室温に戻してアンモニアを除去した後、塩化水素ガスを作用させ、両端末にスルホンアミド基を有するパーフルオロ-1, 4-ジスルホンアミドブタンを合成した。得られたパーフルオロ-1, 4-ジスルホンアミドブタンの化学式を、次の化10の式に示す。

【0071】

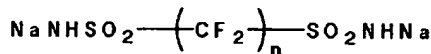
【化10】



【0072】次に、化10の式に示すスルホンアミド化合物をメタノールに溶解し、等量のナトリウムメトキサイドを作用させ、スルホンアミドナトリウム塩を合成した。得られたスルホンアミドナトリウム塩の化学式を、次の化11の式に示す。

【0073】

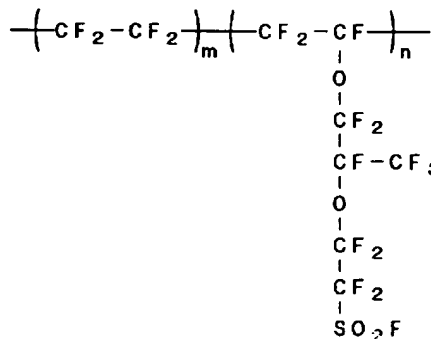
【化11】



【0074】さらに、化11の式に示すスルホンアミドナトリウム塩に対し、アセトニトリル中で1.2倍量のヘキサメチルジシラザンを還流温度にて作用させ、目的の架橋剤を合成した。得られた架橋剤の化学式を、次の化12の式に示す。

【0075】

【化12】



【0078】まず、化13の式に示すPF SF膜中に含まれるスルホンフルオライド基に対して10mol%（架橋剤中の官能基ベースで20mol%）に相当する架橋剤をアセトニトリル中に溶解させた。次いで、架橋剤を溶解させたアセトニトリル中にPF SF膜を浸漬し、そのまま20時間加熱して、架橋膜とした。

【0079】次に、得られた架橋膜を25%水酸化ナトリウム水溶液で 90°C に加熱処理して加水分解し、残留するスルホンフルオライド基をスルホン酸ナトリウム

50

13

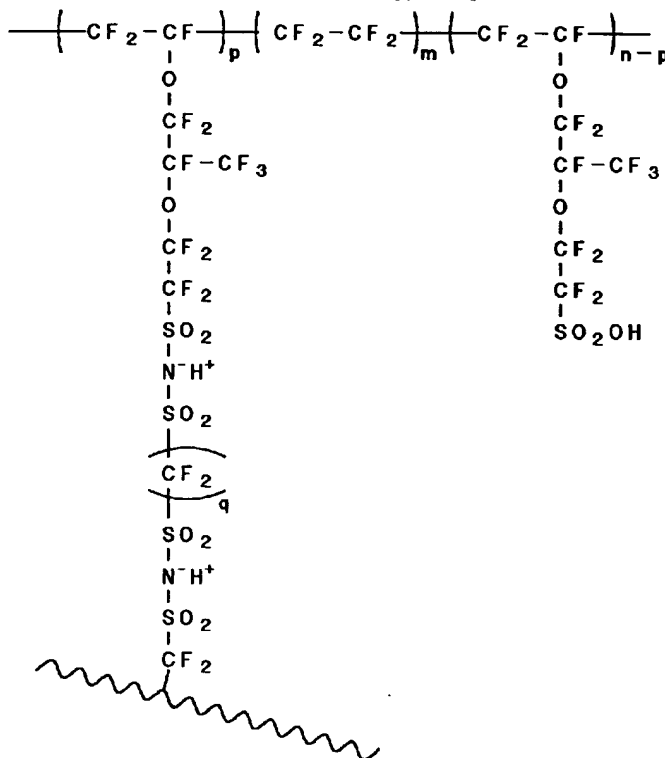
基に変換した。さらに、1 N硫酸水溶液で1時間の還流処理を2回繰り返す、プロトン型に変換することにより、強酸性架橋基で架橋された高分子電解質膜（以下、これを「強酸性架橋電解質膜」という）を得た。得られ*

14

* た強酸性架橋電解質膜の化学式を、次の化14の式に示す。

[0 0 8 0]

【化】4】



〔0081〕なお、化14式は、テトラフルオロエチレンからなる主鎖に重合している n 個の側鎖の内、 p 個が架橋に消費された状態を模式的に示したものである。また、化14式中、波線で示した部分は、化13の式と同様の構造を有するパーフルオロ系高分子鎖を略示したものである。

【００８２】（実施例２）スルホニルフルオリド基に対して、１ｍｏｌ％の架橋剤（官能基ベースで２ｍｏｌ％）を用いた以外は、実施例１と同様の手順に従い、強酸性架橋電解質膜を作製した。

【００８３】（実施例３）スルホンフルオリド基に対して２０ｍｏｌ％の架橋剤（官能基ベースで４０ｍｏｌ％）を用いた以外は、実施例１と同様の手順に従い、強酸性架橋電解質膜を作製した。

【００８４】（実施例４）スルホンフルオライド基の濃度が $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるPFSA膜を用いた以外は、実施例１と同様の手順に従い、強酸性架橋電解質膜を作製した。

【００８５】（実施例５）架橋剤として、 $(CH_3)_3Si-N(Na)-Si(CH_3)_3$ をスルホンルフルオリド基に対して１０ｍｏｌ％用いた以外は、実施例３と同様の手順に従い、強酸性架橋電解質膜を作製し

た。

【0086】（比較例1）PFSA膜（但し、スルホンフルオライド基の濃度： $9.07 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、膜厚： $50 \mu\text{m}$ ）を、架橋させることなく、そのまま25%水酸化ナトリウム水溶液で90℃に加熱処理して加水分解し、スルホンフルオライド基をスルホン酸ナトリウム基に変換した。さらに、1N硫酸水溶液で1時間の還流処理を2回繰り返し、プロトン型に変換することにより、非架橋型の電解質膜（以下、これを「非架橋電解質膜」という）を得た。

【0087】（比較例2）米国特許第57414087号で開示された架橋方法及び類似の方法を用いて、パーフルオロ系架橋膜を作製した。すなわち、PFSF膜（但し、スルホンフルオリド基の濃度： $9.07 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、膜厚： $50 \mu\text{m}$ ）に対して、p-アミノシンナミックエステル（スルホンフルオリド基に対して20mol%）を反応させた。

【0088】その後、得られた膜に対してUV照射し、*p*-アミノシンナミックエステルを架橋させ、架橋膜とした。次いで、得られた架橋膜を25%水酸化ナトリウム水溶液で90℃に加熱処理して加水分解し、スルホンフルオリド基をスルホン酸ナトリウム基に変換し

た。さらに、1N硫酸水溶液で1時間の還流処理を2回繰り返し、プロトン型に変換することにより、非強酸性架橋基で架橋された高分子電解質膜（以下、これを「非強酸性架橋電解質膜」という）を得た。

【0089】（比較例3）スルホンフルオライド基に対して、2mol%のp-アミノシンナミックエステルを用いた以外は、比較例2と同様の手順に従い、非強酸性架橋電解質膜を作製した。

【0090】（比較例4）スルホンフルオライド基に対して、40mol%のp-アミノシンナミックエステルを用いた以外は、比較例2と同様の手順に従い、非強酸性架橋電解質膜を作製した。

【0091】（比較例5）スルホンフルオライド基の濃度が $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるPFSA膜を用いた以外は、比較例1と同様の手順に従い、非架橋電解質膜を作製した。

【0092】（比較例6）特開平9-263637号公報の実施例1に従って、 $(-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CONLi}-)$ ユニットを有する重合体を合成し、さらに1M硫酸でイオン交換して、 $(-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CONH}-)$ 型の重合体を得、水に対する溶解性を調べた。

【0093】実施例1～5で得られた強酸性架橋電解質膜、比較例1及び5で得られた非架橋電解質膜、並びに比較例2～4で得られた非強酸性架橋電解質膜について、酸1当量当たりのポリマーの重量を表す当量重量、膜の導電率、及び200℃における耐クリープ性を評価した。また、比較例6については、その水に対する溶解性を調べた。なお、当量重量及び導電率の測定方法、並びにクリープ試験方法は、以下のとおりである。

【0094】当量重量の測定：まず、得られた膜を100℃で1晩真空乾燥し、膜の乾燥重量(W_{dry})を測定した。次いで、乾燥させた膜を1N HCl水溶液中に50℃で約10分間浸漬し、イオン交換水で洗浄した後、2N NaCl水溶液中に50℃で約10分間浸漬した。さらに、NaCl水溶液中に放出された水素イオン量を、1N NaOH水溶液を用いて中和滴定し、次の数1の式により、膜の当量重量を求めた。なお、中和滴

定には、MCI自動滴定装置GT-05を用いた。

【0095】

【数1】（当量重量） $= W_{dry} / f \times N \times V$

但し、 W_{dry} ：膜の乾燥重量(g)

f：NaOH水溶液のファクター

N：NaOH水溶液の規定度(N)

V：中和に要したNaOH水溶液の体積(l)

【0096】導電率の測定：得られた膜を、前処理として純水中に浸漬し、膨潤状態で幅1cm×長さ1.2cmで切り出して、2端子の導電率測定セルに装着した。なお、セルの電流・電圧端子には、膜との接触向上のため白金黒メッキした白金箔を用いた。

【0097】次いで、このセルを25℃の純水中に沈め、LCRメータ(YHP製4262A LCR METER)を用いて、交流法（測定周波数10kHz）により膜抵抗を求め、次の数2の式により導電率(σ)を求めた。なお、膜厚は、導電率測定後にマイクロメータで測った値を用いた。

【0098】

【数2】 $\sigma = 1 / R \cdot A = 1 / R \cdot w \cdot t$

但し、 σ ：導電率(S/cm)

R：抵抗(Ω)

l：電圧端子間の距離(=1)

A：膜の断面積(cm^2)

t：膜厚(cm)

w：膜幅(cm)

【0099】200℃における耐クリープ試験：加重が100ton/m²になるように、膜に錘をぶら下げ、200℃の雰囲気中にさらし、膜が伸びて長さが2倍になる時間を測定した。

【0100】実施例1～5で得られた強酸性架橋電解質膜、比較例1及び5で得られた非架橋電解質膜、並びに比較例2～4で得られた非強酸性架橋電解質膜について測定された、当量重量及び導電率、並びに200℃での耐クリープ試験結果を表1に示す。

【0101】

【表1】

	架橋基の種類	架橋基の導入量 (mol%/SO ₂ F)	当量重量 (g/eq.)	導電率 (S/cm)	200℃で膜長が 2倍になる時間 (荷重:200kg/m ²)
実施例1	強酸性	20	1100	0.070	>24時間
実施例2	強酸性	2	1100	0.077	20時間
実施例3	強酸性	40	1100	0.069	>24時間
実施例4	強酸性	20	800	0.120	>24時間
実施例5	強酸性	20	1220	0.062	>24時間
比較例1	なし	0	1100	0.078	<10分
比較例2	非強酸性	20	1380	0.032	>24時間
比較例3	非強酸性	2	1130	0.065	10時間
比較例4	非強酸性	40	1840	0.009	>24時間
比較例5	なし	0	800	—	—

【0102】PFSF膜を単に加水分解することにより得られる比較例1の非架橋電解質膜は、当量重量が1100 (g/eq)であるため、導電率は、0.078 S/cmの高い値を示した。しかしながら、非架橋であるために、耐高温クリープ性に劣り、10分以内に簡単にクリープした。

【0103】一方、比較例2～4で得られた非強酸性架橋電解質膜は、パーフルオロ系高分子鎖が非強酸性架橋基を介して架橋されているので、比較例1で得られた非架橋電解質膜に比較して、耐高温クリープ性を大幅に改善できた。特に、架橋基導入量をスルホンハライド基当たり20 mol%以上とした場合には、200℃で膜長が2倍となる時間は、24時間を越えた。

【0104】しかしながら、架橋基が強酸性でないため、架橋基導入量の増加に伴い、当量重量は顕著に増加した。また、これに伴い、導電率も大きく低下し、架橋基導入量がスルホンハライド基当たり20 mol%を越えると、導電率は、比較例1で得られた非架橋電解質膜の半分以下となった。

【0105】これに対し、実施例1～3で得られた強酸性架橋電解質膜は、架橋点が強酸性架橋基となっているため、架橋を導入しても当量重量は、比較例1で得られ

た非架橋電解質膜に比べて変化せず、導電率も0.069～0.077 S/cmの高い値を維持した。

【0106】また、高分子鎖が強酸性架橋基を介して架橋されているために、高温耐クリープ性は、非架橋電解質膜に比較して、大幅に改善された。特に、架橋基導入量をスルホンハライド基当たり20 mol%以上とした場合には、200℃で膜長が2倍となる時間は、24時間を越えた。

【0107】また、架橋剤として(CH₃)₂Si-N(Na)-Si(CH₃)₂を用いた実施例5の強酸性架橋電解質膜は、1つの架橋点で高分子鎖が架橋されているために、当量重量は、実施例3に比べて若干増加し、1220 (g/eq)となった。しかし、架橋点が強酸性を呈するために導電率の低下は僅かであり、しかも、良好な耐高温クリープ性を示した。

【0108】さらに、スルホンフルオライド基の濃度が1.25×10⁻³ mol/gであるPFSF膜を用いた比較例5の非架橋電解質膜は、当量重量が小さく、水への溶解性が顕著に増したため、加水分解の際に膜が激しく膨潤し、ゲル状となった。そのため、膜としての基本的強度を保てず、導電率及び耐高温クリープ性の評価を行うことができなかった。同様に、比較例6のポリ

マーは、水に溶解してしまい、これ以上評価できなかった。

【0109】これに対し、スルホニルフルオライド基の濃度が $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるPFSSF膜を用い、スルホニルフルオライド基当たり20mol%の強酸性架橋基を導入した実施例4の強酸性架橋電解質膜では、当量重量が小さいにもかかわらず、架橋効果により膜形状を維持することができ、しかも、高い導電率と高い耐高温クリープ性を維持した。

【0110】以上の結果から、ビススルホニルイミド等の強酸性架橋基を介してパーフルオロ系高分子化合物を架橋させると、導電率を低下させることなく、耐熱性、耐酸化性に優れた高分子電解質が得られることがわかった。

【0111】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0112】例えば、上記実施の形態では、高分子電解質の主要部分を構成する高分子化合物として、パーフルオロ系高分子化合物を用いているが、分子鎖の一部に炭化水素部を有する高分子化合物、例えばエチレンテトラフルオロエチレンを主鎖とするグラフト共重合体等を高分子化合物として用い、強酸性架橋基を介してこれを架橋させてもよい。

【0113】上記実施例においては、分子の両端にスルホンアミド基を有し、中央部がパーフルオロ系骨格からなる直鎖状の架橋剤を用いて、パーフルオロ系高分子化合物を架橋させているが、分子の中央部に、さらに1又は2以上のビススルホニルイミド等からなる強酸性を呈する分子構造を備えた架橋剤を用いてもよい。

【0114】また、本発明の実施の形態では、導電性を*

*向上させるために電解質基の濃度を極端に増加させても、架橋構造により水に対してゲル化や可溶化することなく膜形状を維持することができ、設計自由度を大幅に向上させることができた。

【0115】以上のことから、本発明に係る高耐熱性高分子電解質の用途は、燃料電池あるいはSPE電解装置に限定されるものではなく、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等としても用いることができ、これにより上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0116】

【発明の効果】本発明に係る高耐熱性固体高分子電解質は、強酸性架橋基を介して、パーフルオロ系高分子化合物が架橋されているので、高温における高分子鎖の流動が抑制され、耐高温クリープ性が向上するという効果がある。

【0117】また、架橋点そのものが強酸性であるため、架橋密度を増加させても、電解質の導電性を低下させることがないという効果がある。特に、強酸性架橋基としてビススルホニルイミド等を用いた場合には、パーフルオロ骨格と組み合わせることにより、高い導電性と耐高温クリープ性を備えた電解質が得られるという効果がある。

【0118】さらに、高分子鎖がパーフルオロ系で構成されているため、高温における耐酸化性に優れた高耐熱性高分子電解質が得られるという効果がある。

【0119】以上のように、本発明に係る高耐熱性高分子電解質は、耐熱性、耐酸化性、導電性に優れているので、これを例えば車載用燃料電池やSPE電解装置に応用した場合には、燃費の向上や高効率化等に寄与するものであり、産業上その効果の極めて大きい発明である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// C 0 8 L 101/06

識別記号

F I
G 0 1 N 27/58

テマコード(参考)

Z

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成13年10月26日(2001.10.26)

【公開番号】特開2000-188013(P2000-188013A)
 【公開日】平成12年7月4日(2000.7.4)
 【年通号数】公開特許公報12-1881
 【出願番号】特願平10-363934
 【国際特許分類第7版】

H01B 1/06
 C25B 13/08 303
 304

G01N 27/406

H01M 8/02

// C08L 101/06

【F1】

H01B 1/06 A
 C25B 13/08 303
 304
 H01M 8/02 P
 C08L 101/06
 G01N 27/58 Z

【手続補正書】

【提出日】平成13年2月1日(2001.2.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 強酸性架橋基を介して、パーフルオロ系高分子化合物が架橋されていることを特徴とする高耐熱性高分子電解質。

【請求項2】 前記強酸性架橋基が、ビススルホニルイミド、スルホニルカルボニルイミド、ビスカルボニルイミド、ビススルホニルメチレンから選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする請求項1に記載の高耐熱性高分子電解質。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子電解質を用いた電気化学デバイス。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子電解質を用いた燃料電池。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子電解質を用いた水電解装置。

【請求項6】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子電解質を用いたハロゲン化水素酸電解装置。

【請求項7】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子電解質を用いた食塩電解装置。

【請求項8】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子

電解質を用いた水素及び／又は酸素濃縮器。

【請求項9】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子電解質を用いた湿度センサ。

【請求項10】 請求項1又は2に記載の高耐熱性高分子電解質を用いたガスセンサ。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 高耐熱性高分子電解質及びこれを用いた電気化学デバイス

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐熱性高分子電解質及びこれを用いた電気化学デバイスに関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解装置、ハロゲン化水素酸電解装置、食塩電解装置、水素及び／又は酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜等として好適な高耐熱性高分子電解質及びこれを用いた電気化学デバイスに関するものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正内容】

【0115】以上のことから、本発明に係る高耐熱性高分子電解質の用途は、燃料電池あるいはSPE電解装置

に限定されるものではなく、ハロゲン化水素酸電解装置、食塩電解装置、水素及び／又は酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等の各種の電気化学デバイスに用いられる電解質としても用いることができ、これにより上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。